

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>C23F 11/16</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 95/09255</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. April 1995 (06.04.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/03140 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. September 1994 (20.09.94)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 33 127.0 29. September 1993 (29.09.93) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHRÖDER, Ulrich [DE/DE]; Kalmitstrasse 7, D-67227 Frankenthal (DE). WAGNER, Norbert [DE/DE]; Frankenstrasse 6, D-67112 Mutterstadt (DE). KELLER, Harald [DE/DE]; Darmstueckerweg 29, D-67069 Ludwigshafen (DE). DEMBOWSKI, Jürgen [DE/DE]; Schillerstrasse 30, D-67307 Gölheim (DE). KOHL, Veronika [DE/DE]; Berliner Allee 18, D-64295 Darmstadt (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD OF PROTECTING SOLDERABLE COPPER AND COPPER-ALLOY SURFACES FROM CORROSION		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUM SCHUTZ VON LÖTFÄHIGEN KUPFER- UND KUPFERLEGIERUNGSOBERFLÄCHEN VOR KORROSION		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>Proposed is a method of protecting solderable copper and copper-alloy surfaces from atmospheric corrosion, the method calling for the surface of the metal to be contacted with a solution of one or more sulphur compounds of the formula (I): R<sup>2</sup>-A<sup>1</sup>-S-R<sup>1</sup>, in which R<sup>1</sup> is hydrogen or a group of the formula: -S-A<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>, A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> are straight-chain or branched-chain C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> alkyl groups and R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are hydrogen atoms or hydroxyl groups, the surface then being rinsed if necessary and finally dried.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen vor Korrosion unter dem Einfluß der Atmosphäre, indem man die Metalloberflächen mit einer Lösung einer oder mehrerer Schwefelverbindungen (I) R<sup>2</sup>-A<sup>1</sup>-S-R<sup>1</sup>, bei denen R<sup>1</sup> Wasserstoff oder einen Rest der Formel -S-A<sup>2</sup>-R<sup>3</sup> bezeichnet, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> geradkettige oder verzweigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylgruppen bedeuten und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen stehen, in Kontakt bringt, gegebenenfalls nachspült und anschließend trocknet.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen vor Korrosion

## 5 Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen, wobei deren Lötbarkeit nach Durchführung dieses Verfahrens und
- 10 nach Lagerung unter dem Einfluß der Atmosphäre erhalten oder sogar verbessert wird.

- Die Lagerung unter dem Einfluß der Atmosphäre beeinträchtigt das Aussehen kupferner Gegenstände sowie die Lötbarkeit des Kupfers,
- 15 was auf dem Gebiet der Elektronik und hier besonders bei Leiterplatten ein großes Problem darstellt.

- Üblicherweise werden freiliegende Kupferflächen auf Leiterplatten überwiegend durch Heißverzinnung oder durch galvanische Abscheidung von Zinn oder einer Blei/Zinn-Legierung geschützt und somit lötfähig erhalten. Im Anschluß an die galvanische Abscheidung ist in der Regel jedoch ein Umschmelzprozeß erforderlich.
- 20

- 25 Zur Vermeidung dieser technisch aufwendigen und deshalb kostspieligen Heißverzinnungs- und Abscheidungsprozesse wurden einfachere Verfahren vorgeschlagen, die der temporären Erhaltung der Lötbarkeit von freiliegenden Kupferflächen auf Leiterplatten dienen. Diese Verfahren sehen die Behandlung von Kupferoberflächen mit
- 30 Lösungen vor, die bestimmte schützende Wirkstoffe enthalten.

- So betrifft die DE-A 20 03 175 (1) die Verwendung von 2-Alkylimidazolen mit einer langen geradkettigen Alkylgruppen mit 5 bis 21 C-Atomen in der 2-Position und Wasserstoff oder einer niederen
- 35 Alkylgruppe in der 4-Position oder deren Säureadditionssalzen als schützende Mittel für vor der Einwirkung der Atmosphäre zu schützende Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen.

- Die EP-A 178 864 (2) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
- 40 Leiterplatten unter Mitverwendung von wäßrigen Lösungen von Säureadditionssalzen von 2-Alkylimidazolen, wie sie in (1) beschrieben werden.

- Der Nachteil bei der Verwendung solcher 2-Alkylimidazole liegt in
- 45 der geringen Temperaturstabilität der hiermit erzeugten Schutzschichten. Wenn eine mit einem solchen Schutz ausgerüstete Leiterplatte zur Härtung des Klebers von oberflächenmontierbaren

## 2

Bauteilen erwärmt wird oder in zwei Lötsschichten bestückt werden soll, wird die Schutzschicht zerstört, wobei die Produkte des thermischen Abbaus die nachfolgende Lötung beeinträchtigen oder verhindern.

5

P.E. Laibinis und G.M. Whitesides beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 1992, Vol. 114, S. 9022-9028 (3) die Verlangsamung der Oxidation von Kupfer durch Adsorption von n-Alkanthiolen in einer monomolekularen Schicht auf der Metalloberfläche. Als hierfür geeignete Schwefelverbindungen werden C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-n-Alkanthiole genannt. Die Schwefelverbindungen werden als Lösung, beispielsweise in Isooctan, auf die Kupferoberflächen aufgebracht.

- 15 Y. Yamamoto, H. Nishihara und K. Aramaki beschreiben in J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 2 (1993), S. 436-443 (4) ebenfalls die Korrosionsschutzwirkung von C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkanthiolen sowie von ω-Hydroxyalkanthiolen für Kupferoberflächen durch Ausbildung monomolekularer Schichten. Als derartige Schwefelverbindungen wurden 1-Hexanthiol, 1-Dodecanthiol, 1-Octadecanthiol, 1-Docosanthiol und 11-Mercapto-1-undecanol getestet. Die Schwefelverbindungen wurden als Lösung, beispielsweise in Ethanol, Acetonitril oder Wasser, auf die Kupferoberflächen aufgebracht.

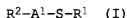
25

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem durch Behandlung mit der Lösung eines geeigneten Wirkstoffs ein Schutz für Kupfer- und Kupferlegierungsflächen erzeugt wird, wobei die erzeugte Schutzschicht temperaturstabil ist und nach einer thermischen Belastung eine Lötung auf einer solchen Oberfläche möglichst wenig behindert wird.

30

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsflächen von Korrosion unter dem Einfluß der Atmosphäre gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung einer oder mehrerer Schwefelverbindungen der allgemeinen Formel I

40



in der

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder einen Rest der Formel -S-A<sup>2</sup>-R<sup>3</sup> bezeichnet,

45

## 3

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> geradkettige oder verzweigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylgruppen bedeuten und

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen stehen,

5

in Kontakt bringt, gegebenenfalls nachspült und anschließend trocknet.

Aufgrund der negativen Erfahrungen mit den 2-Alkylimidazolen gemäß (1) bzw. (2) war es überraschend, daß man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine erheblich größere Korrosionsschutzwirkung und einen erheblich besseren Erhalt der Lötbarkeit erreichen kann. In einigen Fällen kann die Lötbarkeit nicht nur erhalten, sondern sogar verbessert werden.

15

Besonders überraschend war hierbei, daß die Lötbarkeit nicht durch die - wie in (3) und (4) beschrieben - kovalent gebundenen organischen Molekülen bzw. deren Abbauprodukte nach Behandlung der beschichteten Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen bei hohen Temperaturen beeinträchtigt wird.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sogar an ungereinigten, d.h. nicht vorgereinigten Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen mit guten Ergebnissen durchgeführt werden.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise für den Korrosionsschutz von Leiterplatten angewandt.

Als Schwefelverbindungen I eignen sich:

30

- Alkanthiole (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Wasserstoff)

-  $\omega$ -Hydroxyalkanthiole (R<sup>1</sup> = Wasserstoff, R<sup>2</sup> = Hydroxyl)

35

- Alkyldisulfide (R<sup>1</sup> = -S-A<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Wasserstoff)

-  $\omega$ -Hydroxyalkyldisulfide (R<sup>1</sup> = -S-A<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup> = Hydroxyl, R<sup>3</sup> = Wasserstoff)

40

-  $\omega, \omega'$ -Dihydroxyalkyldisulfide (R<sup>1</sup> = -S-A<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Hydroxyl).

Von den vorstehend aufgezählten Gruppen werden die  $\omega$ -Hydroxyalkanthiole der Formel HO-A<sup>1</sup>-S-H und die symmetrischen  $\omega, \omega'$ -Dihydroxyalkyldisulfide der Formel HO-A<sup>1</sup>-S-S-A<sup>1</sup>-OH besonders bevorzugt.

45

## 4

- Die Alkylengruppen A<sup>1</sup> bzw. A<sup>2</sup> sind meist nur geringfügig verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkylgruppen mit 4 bis 30, vorzugsweise 6 bis 24, insbesondere 7 bis 18, vor allem 8 bis 12 C-Atomen. Bei verzweigten Alkylengruppen sind normalerweise 5 bis zu drei Methyl- oder Ethylseitenketten vorhanden.

Besonders bevorzugt werden für A<sup>1</sup> bzw. A<sup>2</sup> Polymethylengruppen der Formel  $-(CH_2)_n-$ , in der n für 6 bis 24, insbesondere 7 bis 18, vor allem 8 bis 12 steht.

## 10

Die Alkylengruppen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> können gleich oder verschieden sein, bevorzugt werden allerdings wegen der leichteren Herstellbarkeit der entsprechenden Verbindungen I gleiche Gruppen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup>.

- 15 Als Lösungsmittel für die Verbindungen I eignen sich als organische Lösungsmittel vor allem Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder Ethylenglykol, Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether (Butylglykol), Dipropylenglykolmonomethylether oder Dipropylenglykolmonoethylether, Ketone, z.B. Aceton, Butanon oder N-Methylpyrrolidon, Kohlensäureester, z.B. Kohlensäurepropylenglykolester, Polyethylenglykole, Carbonsäureester, z.B. Essigsäureethylester oder Essigsäurebutylester, oder Mischungen hieraus. Bevorzugt werden Lösungsmittelsysteme mit
- 25 niedrigem Dampfdruck, insbesondere Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether oder Ethylenglykolmonobutylether (Butylglykol).

Die Applikation der Lösungen geschieht in der Regel dadurch, daß

- 30 man diese Behandlungslösungen auf eine Temperatur von 15 bis 60°C, vorzugsweise 15 bis 55°C, insbesondere 20 bis 40°C, einstellt und hiermit die Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen für eine Zeit von mindestens 5 sec, vorzugsweise 10 bis 60 sec, insbesondere 15 bis 40 sec, in Kontakt bringt. Das In-Kontakt-Bringen erfolgt am
- 35 einfachsten durch Tauchen des zu schützenden Gegenstandes in die Lösung, man kann aber auch den Gegenstand mit der Lösung besprühen oder bepinseln.

Zur Vermeidung eines Wirkstoffüberschusses kann man die Ober-

- 40 fläche des Gegenstandes nach der Behandlung mit dem verwendeten, einem anderen geeigneten Lösungsmittel oder Wasser, vorzugsweise jedoch mit dem verwendeten Lösungsmittel oder Wasser, nachspülen. Ein Nachspülen ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Das Nachspülen geschieht beispielsweise durch Eintauchen des Gegenstandes
- 45 in das Lösungsmittel oder Wasser, oder durch Überleitung des Lösungsmittels oder des Wassers über die Oberfläche des Gegenstandes. Anschließend wird die Oberfläche des Gegenstandes in üb-

## 5

licher Weise getrocknet, beispielsweise bei Raumtemperatur an der Luft oder im Trockenschrank bei ca. 40 bis 100°C.

- Der Gehalt der Lösungen an den Verbindungen I beträgt üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%. Bei kleineren Gehalten als 0,01 Gew.-% ist keine Schutzwirkung mehr nachweisbar, bei größeren Gehalten als 10 Gew.-% wird eine erhöhte Beeinträchtigung der Lötbarkeit der Metalloberflächen nach einer thermischen Belastung beobachtet.

- Die beschriebenen Lösungen eignen sich zum effektiven Schutz aller Metalloberflächen, die vor allem aus reinem Kupfer, aber auch aus Kupferlegierungen bestehen, so beispielsweise auch von Messingoberflächen. Man kommt zudem beim erfindungsgemäßen Verfahren mit relativ niedrigkonzentrierten Behandlungslösungen aus, wodurch Wirksubstanz eingespart werden kann. Von besonderer Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Leiterplattentechnologie. Die auf den Gegenständen mit kupferhaltigen Oberflächen erzeugten Schutzschichten sind temperaturstabil und behindern auch nach einer thermischen Belastung die Lötvorgänge nicht.

#### Beispiele

- 25 Lösungen der Prüfungssubstanzen wurden hergestellt. Die chemische Struktur der Prüfsubstanzen, das jeweils verwendete Lösungsmittel und die Konzentration der Prüfsubstanzen in der Lösung sind in den folgenden Tabellen jeweils angegeben.
- 30 Gebohrte, kupferkaschierte Leiterplatten-Basismaterialstücke mit einer Größe von ca. 1 x 10 cm wurden 20 sec bei 30°C in einer Lösung, bestehend aus 25 ml konz. Schwefelsäure, 5 ml 30 gew.-%igem Wasserstoffperoxid, 1 Tropfen 5 gew.-%iger wässriger Kupfersulfatlösung und 75 ml Wasser, angeätzt, mit Wasser nach-
- 35 gespült und Preßluft getrocknet.

Ein angeätztes Leiterplatten-Basismaterialstück wurde 20 sec bei 30°C in die Lösung der Prüfsubstanz getaucht und nach dem Abtropfen an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

- 40 Die so behandelten Leiterplatten-Basismaterialstücke wurden folgenden Prüfungen unterzogen:

## 6

## Prüfung A (Dampftest)

- Das getauchte und getrocknete Basismaterialstück wurde in einem Reagenzglas mit einem Durchmesser von ca. 3 cm und einem Volumen von 100 ml, das ca. 5 ml Wasser und einen Siedestein enthielt und in ein Heizbad mit einer Temperatur von 110°C eintauchte, mit Hilfe eines Fadens und eines Glasstabs 45 min lang aufgehängt, ohne daß es in das Wasser eintauchte.

10

## Prüfung B (Hitzetest)

Das Basismaterialstück wurde im Anschluß an Prüfung A 15 min im Trockenschrank bei 200°C gelagert.

15

## Prüfung C (Lötbarkeitstest)

- Die Lötbarkeit des kupferkaschierten Basismaterialstücks wurde durch Verzinnung in einer vertikal arbeitenden Heißverzinnungsmaschine geprüft (Lottemperatur: 240°C; Eintauchzeit: 4 sec; Flußmittel: 85 Gew.-% einer handelsüblichen Mischung mehrerer Alkoxylate/0,45 Gew.-% Glutaminsäure-Hydrochlorid/Wasser ad 100 Gew.-%).

- 25 Die Tabelle 1 gibt die erhaltenen Ergebnisse wieder.

30

35

40

45



Tabelle 1  
Erhaltung der Lötbarkeit von kupferkaschiertem Leiterplatten-Basismaterial

Bsp. Nr.	Substanz	Konz. [Gew.-%]	Lösungsmittel	Prüfungen	Note
1	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -SH	5	Butylglykol	A + C	1
2	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -SH	0,1	Dipropylenglykolmonoethylether	A + C	1-2
3	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -SH	1	Dipropylenglykolmonoethylether	A + C	1
4	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -SH	5	Butylglykol	A + C	1-2
5	[HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -S] <sub>2</sub>	1	Butylglykol	A + C	1-2
6	wie Bsp. Nr. 1			A + B + C	2
7	wie Bsp. Nr. 2			A + B + C	1-2
8	wie Bsp. Nr. 3			A + B + C	1-2
9	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -SH	1	Butylglykol	A + B + C	2
10	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -SH	5	Butylglykol	A + C	2-3
Zum Vergleich:					
A	2-Undecylimidazol	2	H <sub>2</sub> O/HOAc	A + C	3
B	wie Bsp. A			A + B + C	4

H<sub>2</sub>O/HOAc: ca. 0,2 gew.-%ige wäßrige Essigsäurelösung (pH 4 bis 4,5)

### 5 Benotung:

Note 1 = perfekte Verzinnung

Note 2 = leichte Fehler (geringe Entnetzung)

Note 3 = mäßige Fehler (Entnetzung, sehr geringe Nichtbenetzung)

10 Note 4 = sehr starke Fehler (nahezu keine Benetzung mit Lot).

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch an Leiterplatten selbst gezeigt werden. Hierzu wurden anstelle von kupferkaschiertem Leiterplatten-Basismaterial durchkontaktierte, unver-

- 15 zinnnte Leiterplatten verwendet. Diese wurden, wie oben beschrieben, geätzt, getaucht und den angeführten Prüfungen unterzogen. Danach wurden die Leiterplatten ohne Bestückung durch eine Wellenlötmaschine (Prüfung D) geschickt (Löttemperatur: 240°C; Transportgeschwindigkeit: 0,9 m/min). Als Aktivator wurde eine
- 20 2 gew.-%ige Lösung von Adipinsäure in Isopropanol verwendet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

25

Erhaltung der Lötbarkeit von nicht verzinnnten Leiterplatten

30	Bsp. Nr.	Substanz	Prüfungen	Note
	11	wie Bsp. Nr. 1	D	1
	12	wie Bsp. Nr. 2	B + D	1
	13	wie Bsp. Nr. 3	B + D	1-2
	14	wie Bsp. Nr. 2	A + B + D	1
35	15	wie Bsp. Nr. 9	A + B + D	1
Zum Vergleich:				
	C	wie Bsp. A	A + B + D	3-4

40

45

## Benotung:

- Note 1 = perfekte Lötung; Lot steigt in den Lötungen empor; SMD-Flächen (Kontaktflächen für oberflächenmontierbare Bauteile) vollständig benetzt
- Note 2 = Lötung mit leichten Mängeln; SMD-Flächen mit geringer Entnetzung
- Note 3 = Lötung mit Mängeln; Lot steigt nicht in den Lötungen empor; SMD-Flächen mit deutlicher Entnetzung
- Note 4 = stark gestörte Lötung; SMD-Flächen und Lötungen nur teilweise mit Lot benetzt.

15

20

25

30

35

40

45

## 10

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupfer-  
 5 legierungsoberflächen vor Korrosion unter dem Einfluß der Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung einer oder mehrerer Schwefelverbindungen der allgemeinen Formel I
- 10 
$$R^2-A^1-S-R^1 \quad (I)$$
- in der
- $R^1$  Wasserstoff oder einen Rest der Formel  $-S-A^2-R^3$  be-  
 15 zeichnet,
- $A^1$  und  $A^2$  geradkettige oder verzweigte  $C_4$ - bis  $C_{30}$ -Alkylgruppen bedeuten und
- 20  $R^2$  und  $R^3$  für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen stehen,
- in Kontakt bringt, gegebenenfalls nachspült und anschließend trocknet.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man es für den Korrosionsschutz von Leiterplatten anwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schwefelverbindungen I solche einsetzt, bei denen  $A^1$   
 30 und  $A^2$  Polymethylengruppen der Formel  $-(CH_2)_n-$ , in der n für 6 bis 24 steht, bedeuten.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schwefelverbindungen I  $\omega$ -Hydroxyalkanthiole  
 35 der Formel  $HO-A^1-S-H$  oder symmetrische  $\omega, \omega'$ -Dihydroxyalkyldisulfide der Formel  $HO-A^1-S-S-A^1-OH$  einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel für die Verbindungen I organi-  
 40 sche Lösungsmittel oder Mischungen von organischen Lösungsmitteln oder Mischungen von organischen Lösungsmitteln mit Wasser verwendet.

## 11

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösungen der Verbindungen I auf eine Temperatur von 15 bis 60°C einstellt und hiermit die Metalloberflächen für eine Zeit von mindestens 5 sec in Kontakt bringt.

5

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen der Verbindungen I mit einem Gehalt von 0,01 bis 10 Gew.-% verwendet.

10

8. Verwendung von Lösungen einer oder mehrerer Schwefelverbindungen I gemäß Anspruch 1, 3 oder 4 zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen vor Korrosion unter dem Einfluß der Atmosphäre.

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: d Application No  
PCT/EP 94/03140A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C23F11/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 492 487 (DODUCO GMBH) 1 July 1992 see column 5, line 29-40; claims 1,10-13 see column 1, line 51 - column 2, line 29	1-3,5-8
Y	see claims 1,10-13 ---	4
Y	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol.140, no.2, 1 February 1993, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US pages 436 - 443, XP000378181 YAMAMOTO Y. 'Self-assembled layers of Alkanethiols on Copper for Protection against Corrosion' cited in the application see page 437, left column, paragraph 3; table III --- -/--	4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
'E' earlier document but published on or after the international filing date  
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
'X' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
'Y' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 1994

Date of mailing of the international search report

04.01.95

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 94/03140

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 503 883 (FORD I. A. M.) 31 March 1970 see column 1, line 71 - column 2, line 42; claims 1-6 -----	1-3,5-10
A	DE,A,39 05 850 (BLASBERG OBERFLÄCHENTECHNIK) 30 August 1990 -----	
A	DE,B,15 21 919 (DU PONT DE NEMOURS) 2 January 1970 -----	
A	FR,A,1 347 705 (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING) 25 November 1961 -----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 82 (C-275) 11 April 1985 & JP,A,59 215 490 (ALPS DENKI KK) 5 December 1984 see abstract -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 94/03140

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0492487	01-07-92	DE-A- 4041596	02-07-92
US-A-3503883	31-03-70	DE-B- 1243808 GB-A- 1070384	
DE-A-3905850	30-08-90	NONE	
DE-B-1521919	02-01-70	FR-A- 1355159 BE-A- 630796 CH-A- 444610 GB-A- 976273 NL-A- 291325 US-A- 3282848	
FR-A-1347705		BE-A- 622957 GB-A- 956927 NL-A- 283747 US-A- 3248235	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenzeichen  
PCT/EP 94/03140

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C23F11/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 492 487 (DODUCO GMBH) 1. Juli 1992 siehe Spalte 5, Zeile 29-40; Ansprüche 1,10-13 siehe Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 29	1-3,5-8
Y	siehe Ansprüche 1,10-13 ---	4
Y	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd.140, Nr.2, 1. Februar 1993, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US Seiten 436 - 443, XP000378181 YAMAMOTO Y. 'Self-assembled layers of Alkanethiols on Copper for Protection against Corrosion' in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 437, linke Spalte, Absatz 3; Tabelle III --- -/-	4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu  
entsprechen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,  
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen  
Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft  
erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer  
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden  
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie  
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,  
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach  
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum  
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der  
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der  
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden  
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung  
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf  
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung  
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet  
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen  
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und  
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 1994

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

04.01.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beamteter

Torfs, F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. les Aktenzeichen  
PCT/EP 94/03140

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 503 883 (FORD I. A. M.) 31. März 1970 siehe Spalte 1, Zeile 71 - Spalte 2, Zeile 42; Ansprüche 1-6 ----	1-3,5-10
A	DE,A,39 05 850 (BLASBERG OBERFLÄCHENTECHNIK) 30. August 1990 ----	
A	DE,B,15 21 919 (DU PONT DE NEMOURS) 2. Januar 1970 ----	
A	FR,A,1 347 705 (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING) 25. November 1961 ----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 82 (C-275) 11. April 1985 & JP,A,59 215 490 (ALPS DENKI KK) 5. Dezember 1984 siehe Zusammenfassung -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 94/03140

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0492487	01-07-92	DE-A- 4041596	02-07-92
US-A-3503883	31-03-70	DE-B- 1243808 GB-A- 1070384	
DE-A-3905850	30-08-90	KEINE	
DE-B-1521919	02-01-70	FR-A- 1355159 BE-A- 630796 CH-A- 444610 GB-A- 976273 NL-A- 291325 US-A- 3282848	
FR-A-1347705		BE-A- 622957 GB-A- 956927 NL-A- 283747 US-A- 3248235	